



钽含量对 Co-Al-W 合金强化相和高温氧化行为的影响

徐仰涛^{1,2}, 沙岐振^{1,2}, 夏天东^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050)

摘要: Co-Al-W 合金是一种由 γ' -Co₃(Al,W)相沉淀强化的新型钴基高温合金, 为了研究微合金化元素钽对 Co-8.8Al-9.8W(摩尔分数, %)合金强化相和高温氧化行为的影响, 运用 d 电子合金设计理论和 XRD 分析方法研究 Co-8.8Al-9.8W-xTa (x=0、0.5、1、1.5、2)合金的相组成、 γ' 强化相的数量及 μ 相的析出行为; 运用 SEM 和 EDAX 等方法研究合金高温氧化膜的组成、显微组织结构和元素分布, 并计算合金的氧化激活能。结果表明: 钽元素含量增加, 合金中 γ' 强化相的数量增多, 对 μ 相析出的抑制程度增加。Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金的氧化膜主要由 3 层组成, 最外层主要为钴的氧化物, 中间过渡层为钨、铝和钽的复杂氧化物, 最内层主要为铝的氧化物。钽元素提高合金氧化膜最内层中铝氧化物的致密性和稳定性。1.5Ta 合金的氧化膜具有最佳的致密度和稳定性, 氧化激活能最高, 抗氧化能力最强。

关键词: Co-Al-W 合金; 高温氧化; 激活能; 氧化膜; 钽

中图分类号: TG132.3; TG146.4

文献标志码: A

高温氧化行为是判断高温合金使用性能和服役寿命重要而直接的依据。钴基合金具有良好的抗高温氧化、耐热腐蚀和耐高温磨损能力, 常用于制造燃气涡轮机叶片, 在汽化煤装置、发电系统等环境中使用且满足极端使用要求。传统钴基高温合金的强化方式主要是碳化物及质点的弥散强化和合金元素的固溶强化, 而新型 Co-Al-W 合金是由 γ' -Co₃(Al,W)沉淀强化的钴基高温合金。自 SATO 等^[1]发现具有 L12 结构且较为稳定的 γ' -Co₃(Al,W)沉淀强化相的新型 Co-Al-W 合金以来, 该合金逐渐成为高温合金研究者关注的热点^[2-17], 但对合金高温性能的研究较少。国内外学者对合金的制备方法、高温强度、显微组织、强化相类型、液相线温度以及微合金化元素对合金性能的影响研究发现, 微合金化元素可以提高合金的液相线温度, 增加强化相的类型和数量, 改善合金的高温性能。

难熔元素 Ta 可以提高高温合金中 γ' 相的数量、析出温度, 细化 γ' 相颗粒, 增加 γ' 相长期时效的稳定性, 扩大合金固溶处理温度范围, 便于 γ' 强化相均匀析出, 降低 γ' 相粗化动力学, 在基体相中形成团簇结构, 阻

碍位错运动, 进而提高合金的高温性能。随着对高温合金使用要求的不断提高, 合金中微合金元素的种类和含量也逐渐增加^[18]。本文作者对电弧熔炼 Co-8.8Al-9.8W-xTa (x=0、0.5、1、1.5、2(摩尔分数, %))合金强化相及钽元素对合金高温氧化性能的作用机理进行研究, 为合金的广泛应用提供理论指导。

1 实验

用 WS-4 非自耗电弧熔炼炉(氩气保护)制备 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金的原料为钴块(纯度 99.9%(质量分数), 5~10 mm), 铝粉(纯度 99.5%, 3.59 μm), 钨粉(纯度 99.9%, 0.98 μm)和钽粉(纯度 99.9%, 48 μm), 按表 1 所列 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金名义组分用 METTLER AE240 型电子天平称量配比, 经 QM-1SP4 型行星式球磨机混合均匀后(球料比 1.3:1, 转速 400 r/min, 球磨 3 h), 在岛津万能材料试验机上压制成试验试样(模具自制, 压力 90 MPa), 再连同钴

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51561019); 甘肃省自然科学基金资助项目(1308RJYA022); “陇原青年创新人才扶持计划”项目资助

收稿日期: 2015-05-19; **修订日期:** 2015-11-24

通信作者: 夏天东, 教授, 博士; 电话: 0931-2973933; E-mail: xiatiid@lut.cn

表 1 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of Co-8.8Al-9.8W-xTa superalloys

Alloy nominal composition	Shortened form	Mass fraction/%						
		Al	W	Ta	Fe	Mo	C	Co
Co-8.8Al-9.8W	0Ta	4.873	26.021	—	0.801	0.274	0.048	Bal.
Co-8.8Al-9.8W-0.5Ta	0.5Ta	4.425	25.921	1.531	0.747	0.301	0.076	Bal.
Co-8.8Al-9.8W-1Ta	1Ta	4.123	25.589	2.852	0.904	0.345	0.054	Bal.
Co-8.8Al-9.8W-1.5Ta	1.5Ta	4.327	25.367	3.686	0.685	0.763	0.069	Bal.
Co-8.8Al-9.8W-2Ta	2Ta	4.070	24.964	4.329	1.096	0.436	0.081	Bal.

块一起置于石墨坩锅中制备合金。用能量色散 X 荧光光谱仪(EDXRF)对制备合金的化学成分分析如表 1 所列。为表述方便, 本研究中以钽元素摩尔分数表示合金, 如表 1 所列。合金高温氧化试验试样规格为 15 mm×12 mm×3 mm, 用 800 号金相砂纸打磨抛光后放进装有乙醇和丙酮溶液的 KQ-250D 型超声波清洗仪清洗干净, 干燥后备用。将洗净的瓷舟在预定温度下烘烤至质量不变并称量质量后入炉, 并按照航空工业标准 HB 5258-2000《钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法》进行氧化实验。

2 结果与讨论

2.1 合金相组成

2.1.1 相组成

图 1 所示为固溶和时效处理后 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金 XRD 谱。由图 1 可知, 几种含钽合金主要由 Co_3Ta 、 CoC_x 、 $\gamma\text{-Co}$ 、 $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ 相组成, 只是各相的含量不同。0.5Ta 和 1Ta 合金中 Co_3Ta 相衍射峰强度

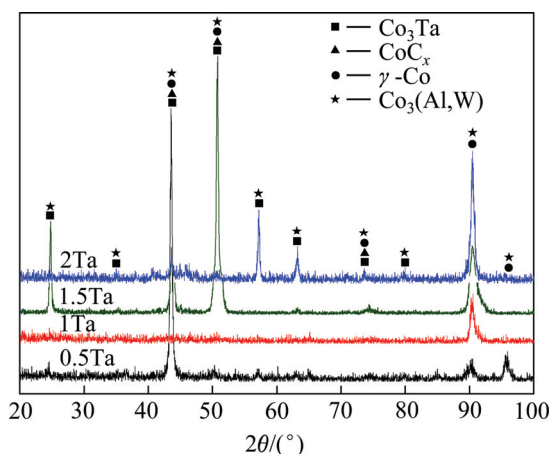


图 1 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金的 XRD 谱

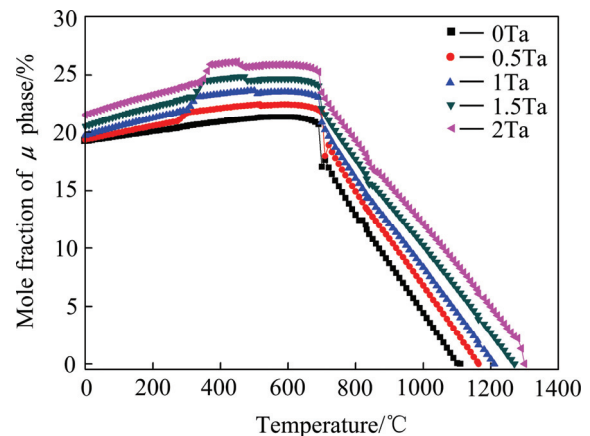
Fig. 1 XRD patterns of Co-8.8Al-9.8W-xTa superalloys

较低, 相对含量较少; 1.5Ta 和 2Ta 合金中 Co_3Ta 相衍射峰强度较高, 相对含量较多。

使用 JMatPro 软件对 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金中 μ 相含量计算的结果如图 2 所示。由图 2 可知, 合金中 Ta 元素含量增加, 其富集 μ 相的含量增加, 析出温度升高。由于本试验中对几种合金采用的固溶温度都为 1200 °C, 当 0.5Ta 和 1Ta 合金中 μ 相完全固溶时, 1.5Ta 和 2Ta 合金中部分未固溶的 μ 相会转变为 Co_3Ta 相^[8], 致使 1.5Ta 和 2Ta 合金中 Co_3Ta 相含量较高。结合对几种合金 XRD 分析的结果中(311)晶面和相的衍射峰强度可以看出, 合金中 $\gamma\text{-Co}$ 和 $\gamma'\text{-Co}_3(\text{Al,W})$ 两相的衍射峰强度随着 Ta 含量的增加而增强, 在 1.5Ta 合金中两相的衍射峰达到最强, 但 2Ta 合金的衍射峰强度又有减弱的趋势。

2.1.2 强化相

在 d 电子合金设计理论中, 参数 M_d 表征过渡族金属元素 M 的 d 轨道能级, 其与原子电负性和原子半径密切相关, 因此, M_d 值也与合金中相的稳定性有关^[19]。参数 B_o 表征原子间电子云的重叠, 是原子间共

图 2 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金中 μ 相的析出曲线Fig. 2 Precipitation curves of μ phase of Co-8.8Al-9.8W-xTa superalloys

价键强度的度量, 对于具有不成对 d 轨道电子的过渡族元素, 由于 d 电子云重叠产生的共价键能(即 B_0)占整个结合能的大部分^[20-21]。因此, B_0 值越高, 原子之间的键合就越强。

表 2 所列为利用 d 电子合金设计理论预测 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金中强化相的数量。由表 2 可以看出, 随着合金中 Ta 元素含量的增加, 几种合金的 M_d 和 B_0 值也增大, 合金中 γ' -Co₃(Al,W) 强化相在 γ -Co 基体上的体积分数也逐渐增加, 而且增加的程度也大致相等。对于由 γ' 相沉淀强化的钴基高温合金, γ' 强化相的数量越多, 合金的高温性能就越优异。

表 2 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金的强化相数量预测

Table 2 Prediction of number of strengthening phase of Co-8.8Al-9.8W-xTa superalloys

Superalloy	M_d	B_0	$\theta/(\circ)$	$\varphi(\gamma')/\%$
Co-8.8Al-9.8W	0.961868	0.783802	33.46	67.00
Co-8.8Al-9.8W-0.5Ta	0.969103	0.788667	33.82	66.29
Co-8.8Al-9.8W-1Ta	0.976338	0.793532	34.15	67.12
Co-8.8Al-9.8W-1.5Ta	0.983573	0.798397	34.45	67.89
Co-8.8Al-9.8W-2Ta	0.990808	0.803262	34.74	68.62

2.1.3 分峰计算强化相数量

由图 1 可知, 几种合金仅在(311)晶面处同时存在 γ -Co 和 γ' -Co₃(Al,W) 两种相, 故选取该晶面处的衍射峰为研究对象, 进行分峰(范围为 $85^\circ\sim 95^\circ$)处理, 计算 γ -Co 和 Co₃(Al,W) 两相的体积分数。分峰处理使用 Origin 中 Fit Multiple Peaks 程序, 其中 peak type 选定为 Gaussian。分峰拟合后使用 Origin 中 Integrate 功能对 γ -Co 和 Co₃(Al,W) 两相的曲线积分, 将得到的面积 (S) 近似代替其体积分数 (φ), 计算结果如表 3 所列。由表 3 可知, 合金中 Ta 元素含量增加, 强化相的体积分数呈增加趋势, 但 2Ta 合金中强化相的含量开始降低。

表 3 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金中强化相的计算结果

Table 3 Calculation results of strengthening phase of Co-8.8Al-9.8W-xTa superalloys

Superalloy	$S_{\gamma\text{-Co}}$	$S_{\text{Co}_3(\text{Al,W})}$	S_{fitting}	$\varphi_{\text{Co}_3(\text{Al,W})}/\%$
0Ta	17.24	9.83	36.2	53.7
0.5Ta	4.76	6.94	11.7	59.3
1Ta	10.8	15.9	26.7	59.5
1.5Ta	103.8	206.2	310	66.5
2Ta	24.7	45.1	69.8	64.6

合金元素的加入会影响高温合金中 γ' 强化相的尺寸、均匀程度和形状^[22], 使合金中 γ 和 γ' 两相衍射峰的位置发生明显移动, 晶体晶格常数和两相之间的错配度也会发生改变^[23]。

2.2 氧化膜显微组织

2.2.1 相组成

图 3 所示为 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金氧化膜的 XRD 谱。由图 3 可知, 氧化膜中物相种类比较繁多, 结构比较复杂, 含量相差较大, 但主要由钴的氧化物、钴铝钨元素的复杂氧化物和铝的氧化物组成。一般来说, 由于 CoO 的激活能高于 Co₃O₄ 的激活能, 高温下优先氧化成钴铝的复杂氧化物, 只有少部分以 CoO 和 Co₃O₄ 形式存在^[24]。但 0Ta 合金氧化膜中含有一定量的 CoO 和 Co₃O₄。含钽合金氧化膜最外层仍以 CoO 和 Co₃O₄ 为主, 并含有少量 CoO/Al₂O₃ 和 CoWO₄ 的复杂氧化物。根据多元合金选择性氧化的规律及合金元素与氧亲和力的大小, 只有当合金中产生偏析或局部氧过剩时才会发生 W 和 Ta 元素的氧化^[25]。

2.2.2 显微组织

图 4 所示为 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金氧化膜横截面显微组织。由图 4 可知, 合金试样高温静态氧化后表面始终保持均匀的氧化膜。氧化膜表面为复合尖晶石相的氧化物, 其多见团聚并以带状形式分布, 并伴有少量蚀坑存在。加入 Ta 元素后, 合金表面氧化膜致密性明显增加, 团簇变小, 颗粒大小不均匀^[26]。几种合金氧化膜厚度约为 40 μm , 氧化膜厚度随 Ta 元素含量的增加呈逐渐变小的趋势。氧化膜结构大致分为 3 层, 最外层颜色较深。1.5Ta 和 2Ta 合金的氧化膜较

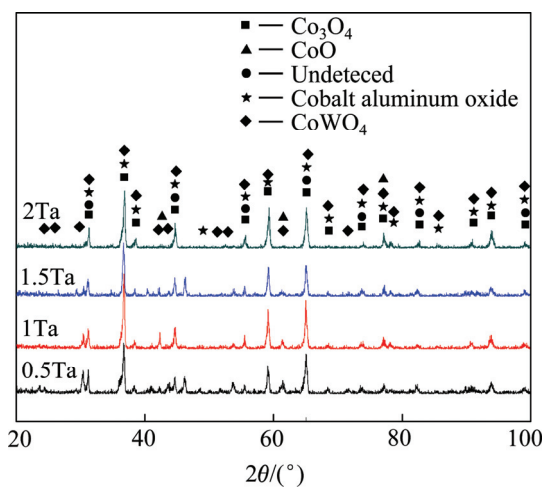


图 3 含钽 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金氧化膜的相组成

Fig. 3 XRD patterns of oxide film of Co-8.8Al-9.8W-xTa superalloys

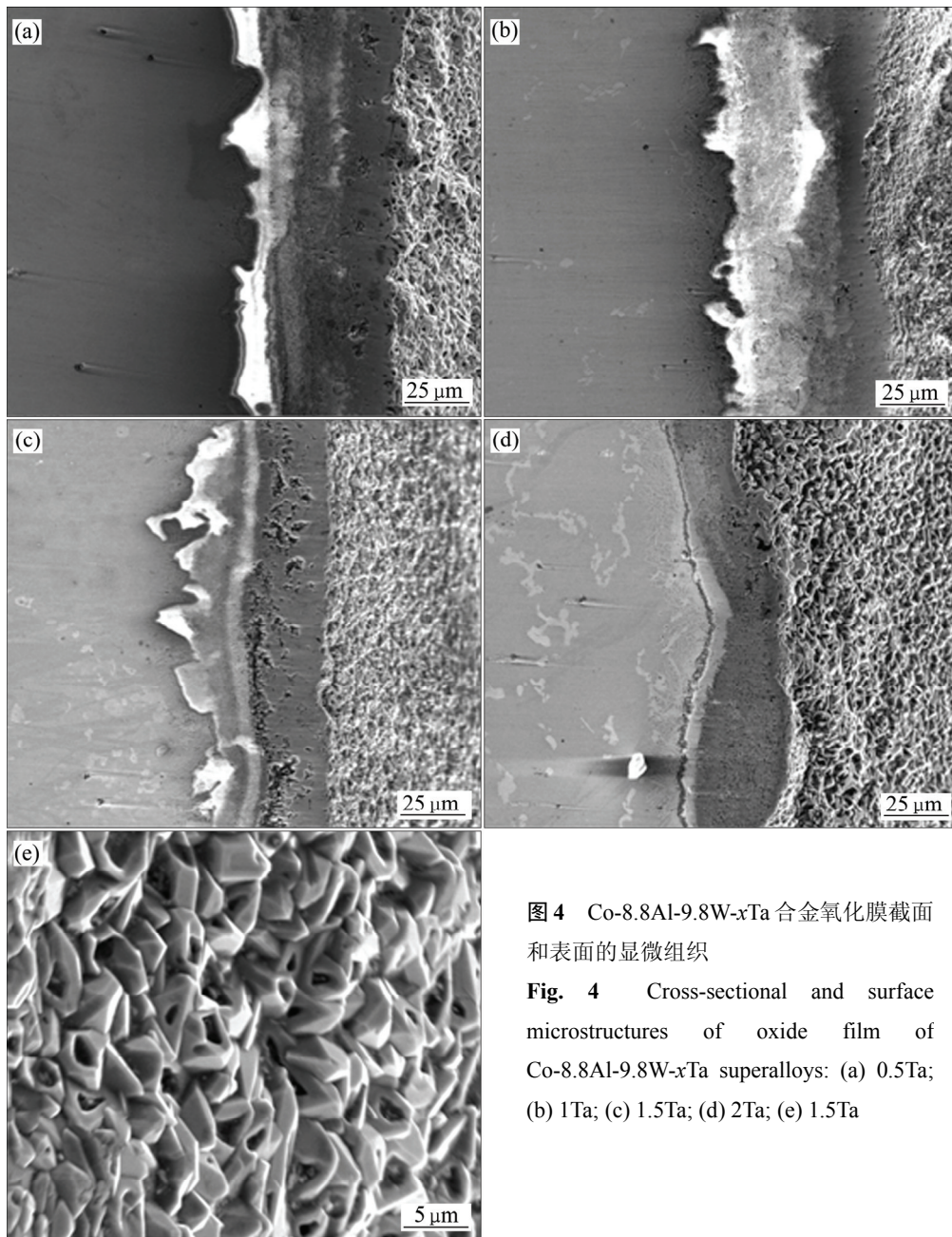


图 4 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金氧化膜截面和表面的显微组织

Fig. 4 Cross-sectional and surface microstructures of oxide film of Co-8.8Al-9.8W-xTa superalloys: (a) 0.5Ta; (b) 1Ta; (c) 1.5Ta; (d) 2Ta; (e) 1.5Ta

致密, 厚度较小。2Ta 合金中氧化膜出现了与基体开裂的现象。

图 5 所示为 0.5Ta 和 1.5Ta 合金氧化膜的元素分布。由图 5 可以看出, 合金氧化膜大致分为 3 层, 即厚度随 Ta 含量增加逐渐减小的钴氧化物的最外层、基体和表面层不连续的浅色中间层和与基体相邻的氧化膜内层。在整个氧化膜中, 钨和钽元素的分布规律基本相同。氧化膜最外层主要以钴的氧化物为主(CoO 和 Co_3O_4), 但存在明显的孔洞缺陷, 这是由于热胀冷缩过程中氧化膜变形所致。中间层较薄, 主要由 Al、W 和 Ta 元素的复杂氧化物组成, Al 元素在基体和氧化

膜上分布不均匀, 越靠近基体, Al 元素含量越高, 氧化膜中对应的其他元素含量越低。当 W 和 Ta 元素的含量较高时, Al 元素的含量会相应的变小, 但高于基体和氧化膜最外层中 Al 元素的含量。氧化膜内层主要是 Al 的氧化物, W 和 Ta 元素含量低于基体中该元素的含量。

2.3 氧化激活能

参照 Arrhenius 公式^[27], 根据合金的氧化速率常数及对应的绝对温度, 计算出 Co-8.8Al-9.8W-xTa ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$)合金的氧化激活能分别为

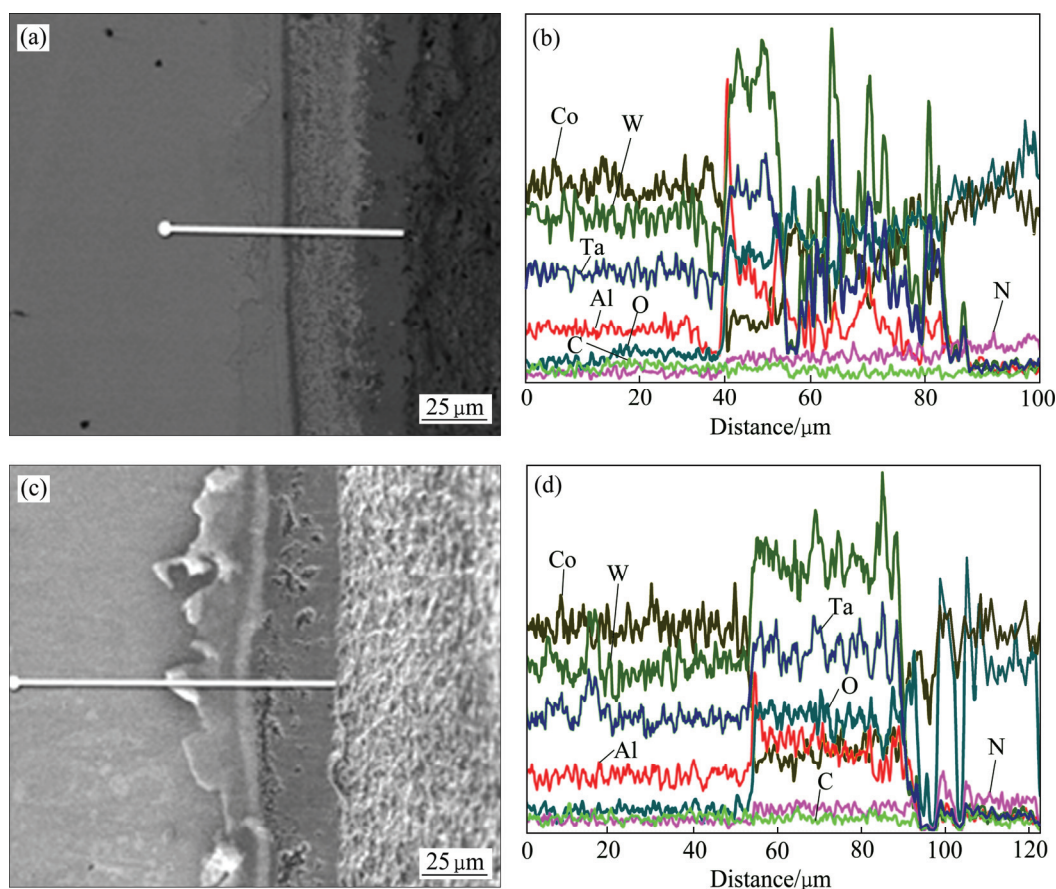


图5 0.5Ta 和 1.5Ta 合金氧化膜截面元素分布

Fig. 5 Cross-sectional microstructures((a), (c)) and liner scanning results((b), (d)) of oxide film: (a), (b) 0.5Ta; (c), (d) 1.5Ta

306428.5043、278424.3567、634517.2046、863842.4662、402748.7990 J/mol。几种合金中 1.5Ta 合金的氧化激活能最大。氧化激活能越大，合金耐高温氧化性能就越好。另外，通过对 Co-Al-W 合金氧化激活能的估算，可以预测合金在不同高温环境中的抗氧化能力^[18]。

2.4 讨论

通过对 Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金氧化膜横截面微观形貌和元素分布 (见图 4 和 图 5)、氧化膜的 XRD 分析(见图 3)可知，合金氧化膜大致分为 3 层，氧化膜的厚度约为 30~60 μm。合金中 Ta 元素含量越高，氧化膜的厚度呈逐渐变小的趋势，致密性逐渐增加。氧化膜最外层主要由钴的氧化物 Co_3O_4 和 CoO 组成；中间过渡层主要是 Al、Ta 和 W 的复杂氧化物，如 Co_2AlO_4 、 CoWO_4 和 Ta 的复杂氧化物等。氧化膜中 W 和 Ta 元素的分布规律基本相同，越靠近氧化膜内层 Al 元素的含量越高，且氧化膜最内层主要是 Al 的氧化物。虽然合金组分中含有少量 Fe 和 Mo 元素，但

在氧化膜中没有发现这些元素，表明这些元素在含钽 Co-8.8Al-9.8W 合金高温氧化过程中所起的作用不明显。

Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金在氧化初期，由于 Co 元素浓度很高，根据多元合金选择性氧化的规律，高浓度的 Co 和低浓度的 Al 元素同时会发生选择性氧化和内氧化^[28]，在氧化气氛中合金表面很快形成连续 Co_3O_4 氧化膜，它的形成降低了基体和膜间界面处氧的活性，一定程度上抑制了 Al 元素的氧化，逐渐将 Al 元素排挤到氧化膜的中间过渡层中。即使有少量 Al 和 W 的氧化物颗粒形成，很快会被 Co_3O_4 (CoO) 包围并逐渐发生固相反应，形成 Co_2AlO_4 和 CoWO_4 复合尖晶石相。同时，由于 Mo 和 Fe 等元素较低的溶解度和各种元素活性的差别，钴氧化物的生长可导致低浓度元素从氧化层中排出^[29]。随着合金氧化的进行，合金中 W、Ta 和 Al 等低浓度元素只能在氧化膜中间过渡层内积聚，浓度增加而发生选择性氧化^[30]。因此，在氧化膜中间过渡层出现 Al、W 和 Ta 的氧化

物聚集和贫钼的氧化物。由于 Al 在氧化性气氛中的活性较高, 在 Al 元素浓度增高的部位很快会形成 Al_2O_3 薄层^[31-32], 有效阻止了 O 元素向氧化膜内层扩散, 从而提高合金的抗氧化能力。合金氧化膜最外层有很多孔洞缺陷, 在冷却过程中, 合金氧化膜应力较大, 只有发生变形剥落才得以释放。

由表 2 和表 3 可以看出, Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金中 Ta 元素的存在可以促使合金在凝固过程中形成 γ' 相, 提高合金中 γ' 相的体积分数。另外, Ta 元素可以促使合金在高温氧化性气氛中形成更致密、稳定的氧化膜, 这与图 4 合金氧化膜的厚度随 Ta 元素含量的增加而减小并逐渐趋于稳定的变化规律是一致的。在合金凝固过程中, Al 和 Ta 容易偏析在枝晶间区域, 而 Co、W 元素分布在枝晶上。但 Ta 元素的偏析也会使氧化膜出现更多热裂纹, 降低其与基体的结合力, 增加了脆性(见图 4(d))。因此, Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金中 Ta 元素的含量并不是越多越好, 综合来看, 1.5Ta 合金的抗高温氧化性能最好。

3 结论

1) 钼元素的存在可以增加 Co-8.8Al-9.8W 合金中强化相的数量, 抑制合金中 μ 相的析出。

2) Ta 元素含量增加, Co-8.8Al-9.8W-xTa 合金的氧化膜厚度减小, 致密性增加。氧化膜的构成主要有 3 层, 最外层主要为钼的氧化物, 中间过渡层为铝、钨和钼的复杂氧化物, 最内层主要为铝的氧化物。

3) 1.5Ta 合金的氧化激活能最高, 合金的抗高温氧化性能最好。

REFERENCES

- [1] SATO J, OMORI T. Cobalt-base high-temperature alloys[J]. Science, 2006, 312: 90-93.
- [2] MIURA S, OHKUBO K, MOHRI T. Mechanical properties of Co-Based L12 intermetallic compound $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ [J]. Materials Transactions, 2007, 48(9): 2403-2408.
- [3] OMORI T, OIKAWA K, SATO J, OHNUMA I, KATTNER U R, KAINUMA R, ISHIDA K. Partition behavior of alloying elements and phase transformation temperatures in Co-Al-W-base quaternary systems[J]. Intermetallics, 2013, 32: 274-283.
- [4] SUZUKI A, POLLOCK G C M. Flow stress anomalies in γ/γ' two-phase Co-Al-W-base alloys[J]. Scripta Materialia, 2007, 56: 385-388.
- [5] POLLOCK T M, DIBBERN J, TSUNEKANE M, ZHU J, SUZUKI A. New Co-based $\gamma-\gamma'$ high-temperature alloys[J]. JOM, 2010, 62(1): 58-63.
- [6] TSUKAMOTO Y, KOBAYASHI S, TAKASUGI T. The stability of $\gamma'-\text{Co}_3(\text{Al,W})$ phase in Co-Al-W ternary system[J]. Materials Science Forum, 2010, 654/656: 448-451.
- [7] SAAL J E, WOLVERTON C. Thermodynamic stability of Co-Al-W L12 γ' [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 2330-2338.
- [8] XUE Fei, LI Zhi-qiang, FENG Qiang. Mo effect on the microstructure in Co-Al-W-based superalloys[J]. Materials Science Forum, 2010, 654/656: 420-423.
- [9] OOSHIMA M, TANAKA K. Effects of quaternary alloying elements on the γ' solidus temperature of Co-Al-W based alloys with FCC/L12 two-phase microstructures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508(1): 71-78.
- [10] SHI L, YU J J, CUI C Y, SUN X F. Effect of Ta additions on microstructure and mechanical properties of a single-crystal Co-Al-W-base alloy[J]. Materials Letters, 2015, 149: 58-61.
- [11] PYCZAK F, BAUER A, GÖKEN M. The effect of tungsten content on the properties of L12-hardened Co-Al-W alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 632(25): 110-115.
- [12] YAN Yu-hui, COAKLEY J, VORONTSOV V A, JONES N G, STONE H J, DYE D. Alloying and the micromechanics of Co-Al-W-X quaternary alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 613(8): 201-208.
- [13] POVSTUGAR I, CHOI P P, NEUMEIER S. Elemental partitioning and mechanical properties of Ti- and Ta-containing Co-Al-W-base superalloys studied by atom probe tomography and nanoindentation[J]. Acta Materialia, 2014, 78(1): 78-85.
- [14] YAN H Y, VORONTSOV V A. Alloying effects in polycrystalline γ' strengthened Co-Al-W base alloys[J]. Intermetallics, 2014, 48(5): 44-53.
- [15] KLEIN L, ZENDEGANI A, PALUMBO M, FRIES S G, VIRTANEN S. First approach for thermodynamic modelling of the high temperature oxidation behaviour of ternary γ' -strengthened Co-Al-W superalloys[J]. Corrosion Science, 2014, 89: 1-5.
- [16] CUI Y F, ZHANG X, XU G L, ZHU W J, LIU H S, JIN Z P. Thermodynamic assessment of Co-Al-W system and solidification of Co-enriched ternary alloys[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46: 2611-2621.
- [17] ISHIDA K. Intermetallic compounds in Co-base alloys-phase stability and application to superalloys[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 2009, 1128: 357-368.
- [18] 徐仰涛, 夏天东, 赵文军, 王晓军. 新型 Co-Al-W 合金高温氧化激活能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(4): 701-704.

- XU Yang-tao, XIA Tian-dong, ZHAO Wen-jun, WANG Xiao-jun. Activation energy of oxidation of novel Co-Al-W superalloys at high temperatures[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(4): 701-704.
- [19] 郭建亭. 高温合金材料学(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 721-723.
- GUO Jian-ting. *Materials science and engineering for superalloys*[M]. Beijing: Science Press, 2008: 721-723.
- [20] DONG Wei-ping, CHEN Zheng, LEE Byeong-Joo. Modified embedded-atom interatomic potential for Co-W and Al-W systems[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25: 907-914.
- [21] 张济山, 崔 华, 胡壮麒. d 电子合金理论及其在合金设计中的应用[J]. *材料科学与工程*, 1993, 11(3): 1-3.
- ZHANG Ji-shan, CUI Hua, HU Zhuang-qi. d-electrons alloy theory and its applications in alloy design[J]. *Materials Science & Engineering*, 1993, 11(3): 1-3.
- [22] SHI Zhen-xue, LIU Shi-zhong, WANG Xiao-guang, LI Jia-rong. Effects of Cr content on microstructure and mechanical properties of single crystal superalloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(3): 776-782.
- [23] 田素贵, 夏 丹, 李 唐. W 含量及组织状态对镍基高温合金晶格常数及错配度的影响[J]. *航空材料学报*, 2008, 28(4): 12-16.
- TIAN Su-gui, XIA Dan, LI Tang. Influence of element W and microstructure evolution on lattice parameters and misfits of nickel-base superalloys[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2008, 28(4): 12-16.
- [24] LIU Pei-sheng, LIANG Kai-ming. High-temperature oxidation behavior of the Co-base superalloy DZ40M in air[J]. *Oxidation of Metals*, 2000, 53(3/4): 351-360.
- [25] 赵双群, 董建新, 张麦仓, 谢锡善. 新型镍基高温合金在 950 °C 和 1000 °C 的氧化行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(2): 208-211.
- ZHAO Shuang-qun, DONG Jian-xin, ZHANG Mai-cang, XIE Xi-shan. Oxidation behaviors of new Ni-based superalloy at 950 °C and 1 000 °C[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(2): 208-211.
- [26] 徐仰涛, 夏天东, 闫健强, 赵文军. 合金元素 Co-Al-W 合金高温氧化行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(11): 2168-2177.
- XU Yang-tao, XIA Tian-dong, YAN Jian-qiang, ZHAO Wen-jun. Effect of alloying elements on oxidation behavior of Co-Al-W alloys at high temperature[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(11): 2168-2177.
- [27] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- LI Tie-fan. *High temperature oxidation and hot corrosion resistance of metal*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [28] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀和耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995: 180.
- ZHU Ri-zhang, HE Ye-dong, QI Hui-bing. *High-temperature corrosion and materials of high-temperature resistance*[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995: 180.
- [29] KHALID F A, HUSSAIN N, SHAHID K A. Microstructure and morphology of high temperature oxidation in superalloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 265: 87-93.
- [30] WANG B, GONG J, WANG A Y, SUN C, HUANG R F, WEN L S. Oxidation behavior of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 149(1): 70-75.
- [31] LIU P S, LIANG K M, ZHOU H Y, GUAN H R, SUN X F, JIN T, YANG K N. Oxidation behavior and breakdown of an aluminide coating on DZ40M alloy at high temperatures[J]. *Oxidation of Metals*, 2001, 55(5/6): 543-550.
- [32] 肖 旋, 徐 乐, 秦学智, 侯介山, 王常帅, 郭建亭, 周兰章. 稀土元素 Y 和 Ce 对定向凝固镍基高温合金高温氧化行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(11): 2769-2776.
- XIAO Xuan, XU Le, QIN Xue-zhi, HOU Jie-shan, WANG Chang-shuai, GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang. Effect of elements Y and Ce on high temperature oxidation behavior of directionally-solidified Ni-based superalloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(11): 2769-2776.

Effects of tantalum content on strengthening phase and high temperature oxidation behavior of Co-Al-W superalloy

XU Yang-tao^{1,2}, SHA Qi-zhen^{1,2}, XIA Tian-dong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metal,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: With the precipitation strengthening phase of ternary compound γ' -Co₃(Al,W), Co-Al-W superalloy is a novel cobalt-based superalloy. In order to study the effects of alloying element tantalum on the strengthening phase and high temperature oxidation behavior of Co-8.8Al-9.8W superalloy, the phase composition, the amount of strengthening phase and precipitation behavior of μ phase of Co-8.8Al-9.8W superalloy with different tantalum contents were investigated with d electrons alloy design theory and XRD analysis. Then the composition, microstructure and element distribution of the high temperature oxide films of Co-8.8Al-9.8W superalloy with different tantalum contents were studied by SEM and EDAX methods. And the activation energy of Co-8.8Al-9.8W superalloy with different tantalum content was calculated. The results show that with tantalum content increasing, the number of γ' strengthening phase of the Co-Al-W superalloy increases and the μ phase separation is inhibited. The oxide film of Co-8.8Al-9.8W-xTa ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) superalloy mainly consists of three layers, the outermost layer mainly is cobalt oxide, the intermediate layer is tungsten, aluminum and tantalum complex oxides, and the inner layer is made up of aluminum oxide. Tantalum element improves the density and stability of oxide film of aluminum oxide. The oxide film of 1.5Ta superalloy has the best compactness and stability, and the 1.5Ta superalloy has the highest oxidation activation energy and the strongest antioxidant capacity.

Key words: Co-Al-W superalloy; high-temperature oxidation; activation energy; oxide film; tantalum

Foundation item: Project(51561019) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (1308RJYA022) supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China; Project supported by Longyuan Youth Innovative Support Program, China

Received date: 2015-05-19; **Accepted date:** 2015-11-24

Corresponding author: XIA Tian-dong; Tel: +86-0931-2973933; E-mail: xiatid@lut.cn

(编辑 王超)